

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-109825

(43)Date of publication of application : 08.07.1982

(51)Int.CI.

C08G 63/12  
C08G 63/52  
// C08F299/04

(21)Application number : 55-187193

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 26.12.1980

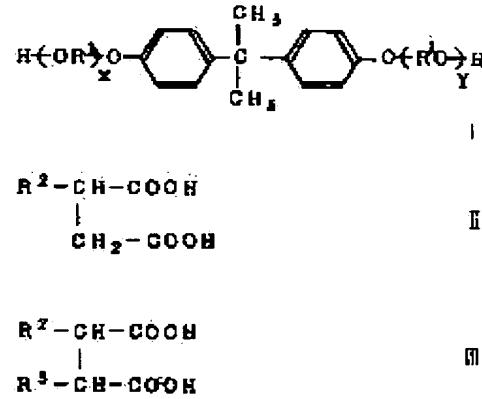
(72)Inventor : YASUDA SHINICHIRO  
MORIMOTO HIDETSUGU  
SONOBE JUNJI

## (54) PREPARATION OF NOVEL POLYESTER RESIN

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prepare the titled resin having high toughness and excellent abrasion resistance and flexibility, by the polycondensation of a diol having an etherified diphenol as the skeleton with an acid component containing a specific dibasic carboxylic acid (anhydride) and trimellitic acid (anhydride).

**CONSTITUTION:** The objective resin is prepared by the polycondensation of (A) a diol of formula I (R1 is 2W4C alkylene; X and Y are positive integers; the average of X+Y is 2W16), e.g. polyoxypropylene (2,2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane with (B) an acid component consisting of (i) 1W50mol% dibasic carboxylic acid (anhydride) of formula II or formula III (R2 and R3 are 4W20C hydrocarbon group) such as n-dodecanyl succinate, (ii) pref. 20W30mol% trimellitic acid (anhydride) and (iii) the residual part of phthalic acid, etc. The polycondensation is carried out, e.g. at 180W250° C.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭57—109825

⑫ Int. Cl.<sup>a</sup>  
 C 08 G 63/12  
 63/52  
 // C 08 F 299/04

識別記号 庁内整理番号  
 7919—4 J  
 7919—4 J  
 8118—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月8日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 新規ポリエスチル樹脂の製造方法

⑮ 特 願 昭55—187193  
 ⑯ 出 願 昭55(1980)12月26日  
 ⑰ 発明者 安田晋一郎  
 和歌山市弘西674—16  
 ⑱ 発明者 森本英嗣

和歌山県海草郡下津町市坪161  
 ⑲ 発明者 園部淳司  
 和歌山市園部492  
 ⑳ 出願人 花王石鹼株式会社  
 東京都中央区日本橋茅場町1丁  
 目1番地  
 ㉑ 代理人 弁理士 古谷馨

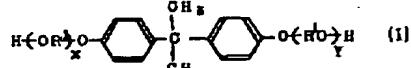
明細書

1. 発明の名称

新規ポリエスチル樹脂の製造方法

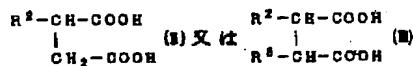
2. 特許請求の範囲

1 (i) 下記の一式



(式中 R<sup>1</sup> は炭素数 2 乃至 4 のアルキレン基であり、x は正の整数であり、その和の平均値は 2 乃至 1.6 である。) で示されるジオール成分と、

(ii) 2 価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエスチルからなる群から選ばれる酸成分とを組合重合せしめてポリエスチル樹脂を製造する方法において、当該酸成分 (ii) が、下記一般式



(式中 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> は炭素数 4 乃至 20 の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。) で示される 2 価カルボン酸もしくはその無水物

を 1 乃至 50 モル、トリメリクト酸もしくはその無水物を 1.0 乃至 5.0 モルを含有することを特徴とする新規ポリエスチル樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は強靭で耐摩耗性に優れ、かつ柔軟性のある新規ポリエスチル樹脂の製造方法に関するものである。

従来ポリエスチル樹脂を製造する方法として、ジカルボン酸とエーテル化ジフェノールを骨格にもつジオールとを反応させて線状ポリエスチルを製造する方法、この二成分の他に第三成分としてエーテル化ポリヒドロキシル化合物を使用し非線状ポリエスチルを製造する方法、第三成分として 5 塩基酸以上の多価カルボン酸を使用し非線状ポリエスチルを製造する方法が知られている。

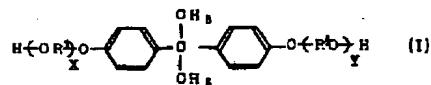
これらの方で製造されたポリエスチル樹脂はある程度良好な性能を有する。しかし、線状ポリエスチル樹脂の場合は不飽和モノマーに対

り硬化ポリエスチルに使用できない。又、製造上も製造中反応槽で固化する恐れがあり危険である。

かかる状況であるので、強硬で耐摩耗性に優れ、柔軟性があり、かつ、比較的高いガラス転移点と適當な軟化点を持つのみでなく、不飽和モノマーに溶解するポリエスチル樹脂の出現が望まれていた。

本発明者らはこの点について脱意研究の結果本発明に到達した。

即ち、本発明は(I)下記の一般式



(式中  $\text{R}^1$  は炭素数 2 乃至 4 のアルキレン基であり、 $\text{R}^2$  は正の整数であり、その和の平均値は 2 乃至 1.6 である。) で示されるジオール成分と、(II) 2 個以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエスチルからなる群から選ばれる酸成分とを結合重合せしめてポリエ

ステル樹脂を製造する方法において、当該酸成分(II)が、下記一般式



(式中  $\text{R}^2, \text{R}^3$  は炭素数 4 乃至 20 の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。) で示される 2 価カルボン酸もしくはその無水物を 1 乃至 5.0 モル%、トリメリクト酸もしくはその無水物を 1.0 乃至 3.0 モル% 含有することを特徴とする新規ポリエスチル樹脂の製造方法にかかるものである。

本発明において、トリメリクト酸またはその無水物の使用量が多くなるに従つて、得られる樹脂のガラス転移点は上昇し、耐摩耗性が向上するが、反面硬くなるという傾向がある。また前記一般式(II)又は(III)で示される化合物もしくはその無水物の使用量が多くなるに従つて、得られる樹脂の耐酸性、耐屈曲性、溶剤溶解性は向上するが、反面、ガラス転移点が低下し、樹脂粉末が固化し易いという傾向がある。このため、

トリメリクト酸またはその無水物を酸成分(II)中の 1.0 ~ 5.0 モル%、好ましくは 2.0 ~ 5.0 モル% 使用し、前記一般式(II)又は(III)で示される化合物もしくはその無水物を酸成分(II)中の 1 ~ 5.0 モル% 使用することによつて、バランスのとれたポリエスチル樹脂を製造することができる。

酸成分(II)の残余の化合物としてはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸およびこれらの無水物、およびこれらの低級アルキルエスチルなどの通常のポリエスチル樹脂の製造に使用される化合物が使用できる。

本発明によつて製造されるポリエスチル樹脂の用途は、①粉末状として使用する用途と、②有機溶剤に溶解して溶液として使用する用途と、③不飽和モノマーに溶解した溶液として使用する用途とに大別されるが、③の用途に用いる際には上記の化合物としては不飽和ジカルボン酸である、フマル酸、マレイン酸を使用する必要があるが、①、②の用途に用いる際には特に限

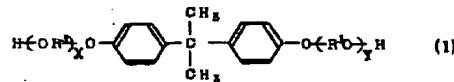
定はない。

本発明により製造されるポリエスチル樹脂の軟化点は環球式で測定して80~150℃であることが好ましく、更に好ましくは100~140℃である。

本発明で得られる樹脂は粉末状にしてガラス織維マットのバインダー、電子写真用トナーのバインダーなどとして使用され、有機溶剤に溶解した溶液の形で光導電性物質の基材とのバインダーなどとして有効に使用される。

上記したように酸成分何の一成分として不飽和カルボン酸またはその無水物を使用した場合には、上記の用途の外に、不飽和モノマー、例えばステレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ジアリルフタレートなどに溶解し、所謂、熱硬化性ポリエスチル樹脂として使用される。

本発明に使用される一般式



特開昭57-109825(3)

(式中R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は前記のとおり)で表わされるジオールの例としては

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

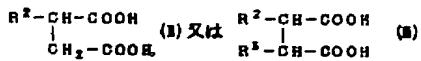
ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

ポリオキシプロピレン(10)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

等が挙げられる。

本発明に使用される一般式



(但し、R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は前記のとおり)で表わされる2価カルボン酸の例としては

コードデセニルとはく酸、イソードデセニルとはく酸、コードデシルとはく酸、イソードデシルとはく酸、イソーオクチルとはく酸、コードオクチルとはく酸、コードアチルとはく酸、等が挙

げられる。

本発明に於て使用されるジオール成分に場合により更に2官能以上のポリヒドロキシ化合物を約5モル%以下使用する事もできる。

かかるポリヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのエーテル化ポリヒドロキシ化合物、即ちポリオキシエチレン(10)ソルビトール、ポリオキシプロピレン(5)グリセリン、ポリオキシエチレン(4)ペンタエリスリトール等が挙げられる。

本発明に於ては通常、ポリオール成分と多価カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて180℃~250℃の温度で縮合する事により製造する事ができる。この際反応を促進せしめる為、通常使用されているエスチル化触媒、例えば酸化亜鉛、酸化錫一錠、ジブチル鋅オキシド、ジブチル鋅ジラウレート等を使用する事

ができる。又、同様の目的の為、減圧下にて製造する事もできる。

以下に本発明の樹脂の製造例及び樹脂の使用例を示すが、本発明はこれらによつて制限されるものではない。

製造例：

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700グラム、フマル酸150グラム、コードデセニル無水とはく酸5.5.4グラム、ハイドロキノン0.1グラムをガラス瓶1号4つロフラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンテンサー及び窒素導入管をとりつけ、電熱マントル中で250℃に昇温せしめ、窒素気流中にて攪拌しつつ反応させた。反応により生成する水が流出しなくなつた時点で酸価を測定すると1.5であつた。

更に無水トリメリット酸6.5.4グラムを加え約8時間反応させ、酸価が2.0になつた時反応を終了させた。得られた樹脂は淡藍色の固体で

環球法による軟化点は120℃であつた。

## 比較例1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700グラム、フマル酸55.6グラム及びハイドロキノン0.1グラムを製造例1と同様の装置に入れ220℃に昇温し、窒素気流中で搅拌しつつ反応させた。

酸価が2.0になつた時反応を終了させた。

得られた樹脂は淡黄色の固体で環球法による軟化点は108℃であつた。

## 比較例2

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700グラム、ハイドロキノン0.1グラム及びフマル酸15.5グラムを製造例1と同様の装置に入れ220℃にて反応せしめ反応水が流出しなくなつた時、酸価を測定すると1.8であつた。

更に無水トリメリット酸を5.4グラム加え約8時間反応させ、酸価が2.0になつた時反応を終了させた。

ロキシフェニル)プロパン650グラム、フマル酸120グラム、及びイソドデセニル無水二酸55.4グラムを製造例1と同様の装置を用い220℃にて反応せしめた。反応水が流出しなくなつた時点で酸価を測定すると1.5であつた。更に無水トリメリット酸を7.9グラム加え220℃にて反応せしめた。環球式軟化点が120℃に達した時反応を終了せしめ放熱固化の後、粉砕し4.2メッシュ(目開き350μm)を通過し、かつ4.2メッシュ網を通過し15.0メッシュ網(目開き100μm)を通過しないものが80%以上になる粉体を製造した。

## 比較例5

ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン617グラム、フマル酸25.2グラム及びクリセリン9グラムを製造例1と同様の装置を使用し220℃にて反応せしめ軟化点が120℃に達した時反応を終了せしめた。放熱固化後粉砕せしめ4.2メッシュの網をすべて通過し、かつ4.2メッシュ網を通

得られた樹脂は淡黄色の固体であり環球式軟化点は125℃であつた。

## 使用例1

製造例1にて得られた樹脂を6.5重量ペーセントのステレンと配合した。得られた透明なポリエステルモノマー溶液にベンゾイルペーパーオキシド触媒を添加し、ファイバータラスのマットにこの溶液を被覆した。90℃約1時間でこのファイバータラスマットを硬化せしめると非屈曲性のファイバータラスマートが得られた。一方、比較例1により得られた樹脂を6.5重量ペーセントのステレンと配合すると白濁溶液となり、前述と同様の方法でファイバータラスマートを製造すると屈曲部で白化、剥離が発生した。又、比較例2により得られた樹脂を6.5重量ペーセントのステレンと配合すると一部不溶の落出となりファイバータラスマート製造には不向きであつた。

## 製造例2

ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒド

通し、15.0メッシュ網を通過しないものが80%以上になる粉体を製造した。

## 使用例2

製造例2により製造された樹脂微粉末をバインダーとして以下に記す方法に従つてガラス繊維マットを製造した。

次のあいだ縦55cm、横55cmのスチール製プレートをプロアーノのついたマット製造試験機に設置し、ガラスチヨウブドストランドを均一に上部より散布し、先ずスチール製プレートの上に第一層を形成させた。次に1.0秒間水をスプレーし、続いてプロアーノを止めてから粉末バインダーをマット上に均一に散布した。この操作を4回くり返し4層からなるガラス繊維マットを作り、次に200℃のオーブン中に10分間入れておいた。粉末状のバインダーはガラス繊維に対し最終的な付着率が5~4重量%になる様に使用した。得られたガラス繊維マットは2枚のスチール製プレートに直ちにはさみ冷却した。冷却後取り出して縦10cm、横25cmの

大きさに切断し、島津製作所製オートグラフ引張り試験機を用い引張り強度を測定した。

更にケーリングは次に説明する方法によりケーリング指數を算出し評価した。

製造例2により製造された樹脂微粉末を常温で2日間真空乾燥し、この粉末1.2グラムを正確に秤量し40ccのビーカーに入れ55℃でかつ40%，70%，100%の相対湿度露圧気中に2日間放置後200グラムの荷重をかけ1週間放置した。このサンプルの荷重をはずし、できるだけくすらぬ様にビーカーから取り出し50mmの高さから20メッシュの篩の上に落し軽く振とうして篩上に残った固形物の重量を測定した。この重量をwgとするとケーリング指數は下式にて表わされる。

$$\text{ケーリング指數} = \frac{w \times 100}{12}$$

全く同様にして比較例5によつて得られた樹脂及び殆んど同様の粒径を有する市販のバインダ樹脂アトラック565E(花王アトラス社製ボリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキ

特開昭57-109825(5)

シフェニル)プロパンとフマル酸とから製造された酸価1.5、環球式軟化点112℃のもの)についてもマット引張り強度、ケーリング指數を測定した。

結果を表1に示す。

表 1

|                 | マット引張り強度 | ケーリング指數       |               |                |
|-----------------|----------|---------------|---------------|----------------|
|                 |          | 55℃<br>40% RH | 55℃<br>70% RH | 55℃<br>100% RH |
| 製造例2により得られた樹脂粉末 | 16.0     | 0             | 0             | 5              |
| 比較例5により得られた樹脂粉末 | 15.5     | 0             | 55            | 8.5            |
| アトラック565E       | 15.0     | 0             | 46            | 7.6            |

以上の結果から明らかに製造例2により得られた樹脂粉末はより強いマット引張り強度を有しかつ固化し難い事がわかる。

製造例5-1

ボリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-

ヒドロキシフェニル)プロパン490g、ボリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン195g、テレフタル酸188g、ホードデシル無水コホウ酸26.8g及びエステル化触媒としてオルソチタン酸ジイソプロピル0.8gを製造例1と同様の装置にて250℃にて約5時間反応せしめ酸価を測定すると2.0であつた。

更に200℃にて無水トリメリクト酸7.8.8gを加え、約4時間反応せしめ、更に減圧下にて2時間反応し、環球式軟化点が115℃に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり、酸価3.5であつた。

製造例5-2

製造例5-1と全く同様にして軟化点120℃の樹脂を製造した。製造例5-1及び5-2で得られた樹脂はジオキサン、メチルエチルケトン等有機溶剤に可溶であつた。

比較例4-1

ボリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-

ヒドロキシフェニル)プロパン490g、ボリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン195g、テレフタル酸204.5g及びオルソチタン酸ジイソプロピル0.8gを製造例1と同様の装置にて250℃にて約5時間反応せしめた後更に200℃にて無水トリメリクト酸7.8.8gを加え約4時間反応後、減圧下にて約2時間反応し環球式軟化点が115℃に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり酸価は3.4であつた。

比較例4-2

比較例4-1と軟化点が120℃にて反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。

比較例4-3

比較例4-1と軟化点が125℃にて反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。

比較例5-1

ボリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン490g、ボリ

オキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 19.6g、テレフタル酸 9.7g 及びオルソチタン酸ジイソプロピル 0.8g を加え製造例1と同様に装置にて 250℃の温度で約5時間反応せしめた後融点を測定すると 1.8℃であった。更に 200℃にて無水トリメリット酸 15.6g を加え約5時間反応せしめ軟化点が 120℃に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり試みたすべての溶剤に対し一部不溶であり反応装置洗浄が非常に困難であつた。

## 比較例 5-2

比較例 5-1 と軟化点が 125℃で反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。得られた淡黄色の樹脂は試みたすべての溶剤に対し不溶物が多く反応装置の洗浄が非常に困難であつた。

又、比較例 5-1、比較例 5-2とも反応後期の重合速度が著しく速く反応装置内の固化的危険性が非常に高かつた。

## 使用例 3

製造例 3-1 にて得られた樹脂 9.5g とカーボンプラック 5g をボールミルにて混合後、熱ロールを用いて混練し冷却固化した後ハンマーにて粗粉碎後ジエットミルにて微粉碎し、平均粒径約 1.5 ミクロンの粉体を得た。

同様の操作により製造例 5-2、比較例 4-1～4-5-2 で得られた樹脂をカーボンと混練りし同一粒径の微粉末を得た。

上述の如く得られた黒色微粉末各 5g を 150 メッシュ～200 メッシュの鉄粉 9.5g と混合し電子写真用現像剤を得た。これらの現像剤を磁気ブラシ法によつて現像し画像の良不良及びオフセット現象発生の有無を比較した。結果を表 2 に示す。

表 2

| 樹脂               | オフセット現象の有無 |    | 電気式軟化点(℃) | オフセット現象の有無 | 電気式軟化点(℃) | オフセット現象の有無 | 電気式軟化点(℃) | オフセット現象の有無 | 電気式軟化点(℃) |
|------------------|------------|----|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|
|                  | 良          | 不良 |           |            |           |            |           |            |           |
| 製造例 5-1 にて得られた樹脂 | なし         | なし | 115       | なし         | 115       | なし         | 120       | なし         | 120       |
| 比較例 4-2,         | なし         | なし | 120       | なし         | 120       | なし         | 125       | なし         | 125       |
| 比較例 4-1          | なし         | なし | 120       | なし         | 120       | なし         | 125       | なし         | 125       |
| 比較例 4-5-2        | なし         | なし | 115       | なし         | 115       | なし         | 120       | なし         | 120       |
| 比較例 4-4-5        | なし         | なし | 115       | なし         | 115       | なし         | 120       | なし         | 120       |
| 比較例 5-1          | なし         | なし | 120       | なし         | 120       | なし         | 125       | なし         | 125       |
| 比較例 5-2          | なし         | なし | 120       | なし         | 120       | なし         | 125       | なし         | 125       |

以上の如く製造例 5-1 及び 5-2 により得られた樹脂を使用した場合、より低い温度の樹脂でもオフセット現象が発生せず画像も良好であった。

これに対し、比較例 4-1～4-5 の樹脂の場合かなり高い軟化点を持つ樹脂でなくてはオフセット現象が発生し、かつ高い軟化点の樹脂を使用した場合定着が不良となる。

又、比較例 5-1 及び 5-2 の場合も同様であり、更にこのタイプの樹脂は前述の如く製造が本発明の樹脂に比較して困難である。

出願人代理人 古谷謙